

炭黑标准参比物质

李志澄

(河南轮胎厂 454003)

摘要 介绍了国内外炭黑标准参比物质的历史与现状,对照分析其分类、命名、名称含义、特征值及用途,并对完善我国炭黑标准参比物质体系,加强有关标准化管理提出了建议。

关键词 炭黑,标准参比物质,特征值

标准参比物质是充分确认其一种或多种理化特性,按严格的法定程序生产、鉴定、批准与发布的一类物质,主要用于测试仪器的校准及试验方法的认证。

国外于 50 年代末就开始研制、发布炭黑标准参比物质并投入使用,历时 30 多年,已形成较为完善的标准物质体系。如 ASTM (美国材料与试验协会)率先研制并发布了 IRB(工业参比炭黑),ITRB(工业着色参比炭黑)及 SRB(ASTM D-24 标准参比炭黑)等系列标准参比物质。这些标准参比物质得到了 ISO(国际标准化组织)的认可和采纳,并已写入 ISO 标准。我国从 80 年代初开始研制炭黑标准参比物质,先后 3 批以 BT 1[#],SRB 1[#]和 SRB 2[#]命名,并投入实际使用。

由于国内外炭黑标准参比物质品种繁多,且分类、命名、名称含义、特征值及用途都存在着差异,因此有必要对国内外有关标准资料进行整理、对比和分析,并对完善我国的

炭黑标准参比物质体系、加强有关标准化管理提出笔者的一些想法与建议。

1 炭黑标准参比物质的分类、命名及特征值

1.1 ASTM 炭黑标准参比物质

1.1.1 工业参比炭黑(IRB)

IRB 性能特征值见表 1 和 2。表中吸碘值、DBP 吸收值、压缩样 DBP 吸收值和着色强度均为绝对值。300%定伸应力和拉伸强度是后一个 IRB 与前一个 IRB 的差值(如 IRB 6[#]与 IRB 5[#]的差值)。这些特征值是每个 IRB 发布前,由多个实验室按规定的试验方法测定的平均值。

据标准 ASTM D1765—91 介绍,IRB 的使用目的是为了消除实验室间产生的偏差(即系统误差),用作标准物质,在每个实验室内部校正实际测定的性能值。IRB 主要用于制备标准胶料,用作炭黑样品物理机械性能鉴定的相对标准,即在同一实验条件下用含

表 1 IRB 性能特性值

IRB 编号	生产者	批量,磅	ASTM 验收日期	吸碘值 g · kg ⁻¹	DBP 吸收值 10 ⁻⁵ m ³ · kg ⁻¹	压缩样 DBP 吸收值 10 ⁻⁵ m ³ · kg ⁻¹	着色强度 %
1	菲利浦	150000	1959.12	81	97	—	—
2	大陆炭	200000	1965.6	82	92	83	—
3	阿什兰	300000	1969.6	84.4	99.9	87.8	100.0
4	卡博特	600000	1973.11	82.1	97.1	86.5	107.1
5	哥伦比亚	500000	1979.12	81.9	102.1	89.6	101.5
6	休伯	900000	1985.6	80.0	100.0	87.2	99.2
试验方法			ASTM	D1510	D2414	D3493	D3265

注:此表来源于 ASTM D1765—91。

表 2 炭黑胶料的物理机械性能

IRB 编号	NR(ASTM D 3192)			SBR(ASTM D 3191)		
	硫化时间	300%定伸应力	拉伸强度	硫化时间	300%定伸应力	拉伸强度
	min	MPa	MPa	min	MPa	MPa
1	15	—	—	—	—	—
	30	—	—	—	—	—
2	15	-0.3	+1.9	—	—	—
	30	-0.2	+1.2	—	—	—
3	15	+0.7	-0.5	—	—	—
	30	+0.5	-0.5	—	—	—
4	15	+0.2	+0.9	35	—	—
	30	+0.5	+0.8	50	—	—
5	15	+1.2	0.0	35	+1.4	+0.1
	30	+0.9	-0.6	50	+1.2	+0.2
6	15	-1.7	-0.9	35	-2.6	-1.5
	30	-2.2	-0.9	50	-2.7	-1.2

注:同表1。

炭黑样品胶料对标准胶料的差值来表示测定结果。我国从1989年12月起实施“橡胶用炭黑技术”再版标准(GB3778—89),首次采用上述方法鉴定炭黑的物理机械性能。与此同时,国产SRB 1[#]炭黑正式投入使用。

ASTM IRB 属于N330品种,用完一批,再生产一批,根据验收年代顺序编号。目前使用的是IRB 6[#],该样品可由美国博格、休伯公司及德国法兰克福、迪高莎公司提供。

1.1.2 工业着色参比炭黑(ITRB)

ITRB 属于N330品种,它有两个特征值,即CTAB比表面积83.0m²·g⁻¹和着色强度100%。它分别作为炭黑CTAB比表面积测定标定OT(磺基丁二酸钠二辛酯)与SDS(十二烷基硫酸钠)标准滴定溶液及着色

强度测定的标准物质。这两个特征值具有“规定”的含义,其验收与发布年份不详。该样品可由美国俄亥俄州43216、哥伦比亚和阿什兰化学公司提供。

1.1.3 ASTM D-24 标准参比炭黑(SRB)

SRB是按ASTM D-24炭黑委员会组织生产并确认发布的标准参比炭黑系列物质,1974—1994年已确认发布了5批,每批炭黑品种数量在3—6个不等,全部按标准分类系统命名。最新确认发布的是第5批(A-5—F-5),原则上,新的一批SRB发布,上一批即停止使用。历批ASTM D-24 SRB的基本情况见表3。

ISO最新资料列出了按ASTM D-24生产的历批SRB的全部特征值,见表4。ASTM

表 3 按 ASTM D-24 生产的历批 SRB 基本情况

批号	确认年份	代号(品种)						品种数量
1	1974	A-1 (N774)	B-1 (N330)	C-1 (N234)				3
2	1978	A-2 (N326)	B-2 (N330)	C-2 (N234)	D-2 (N683)	E-2 (N660)	F-2 (N762)	6
3	1983	A-3 (N762)	B-3 (N330)	C-3 (N234)	D-3 (N683)			4
4	1989	A-4 (N326)	B-4 (N330)	C-4 (N121)	D-4 (N762)	E-4 (N660)	F-4 (N683)	6
5	1994	A-5 (N135)	B-5 (N330)	C-5 (N220)	D-5 (N762)	E-5 (N660)	F-5 (N683)	6

D-24 标准参比炭黑的特征值由 ASTM 最先确认, ASTM 标准 (ASTM D 3324—84 和 ASTM D 3324—89a) 分别公布了 A-3—D-3 及 A-4—F-4 的特征值, 见表 5。

表 4 和 5 中同一代号(品种)的某些特征值略有差异, 其原因可能是测定年代不同(如吸碘值会随着存放年份的增加而减小)及试验方法不同所致(分别采用 ISO 与 ASTM 方

表 4 ASTM D-24 标准参比炭黑特征值¹⁾

代号	品种	吸碘值	CTAB 比表面积	N ₂ 吸附比表面积	压缩样 DBP 吸收值	DBP 吸收值	着色强度
		g · kg ⁻¹	10 ³ m ² · kg ⁻¹	10 ³ m ² · kg ⁻¹	10 ⁻⁵ m ³ · kg ⁻¹	10 ⁻⁵ m ³ · kg ⁻¹	%
A-1	N774	27.9	—	30.7	64.0	72.4	56.5
B-1	N330	81.0	—	79.8	86.4	96.6	106.4
C-1	N234	120.4	—	140.9	99.8	122.6	128.5
A-2	N326	80.3	—	85.0	66.6	71.0	113.5
B-2	N330	80.5	—	80.5	86.6	97.5	105.9
C-2	N234	116.5	—	122.3	103.2	122.7	117.5
D-2	N683	36.1	—	38.7	88.6	129.5	56.0
E-2	N660	—	—	—	76.7	90.3	—
F-2	N762	—	—	—	59.8	65.1	—
A-3	N762	22.5	24.2	23.6	58.9	67.0	42.4 ²⁾
B-3	N330	79.4	79.9	79.5	89.2	101.2	101.2 ²⁾
C-3	N234	111.4	113.0	119.8	102.0	119.8	116.0 ²⁾
D-3	N683	32.0	40.6	37.9	89.0	129.8	53.3 ²⁾
A-4	N326	82.7	82.5	77.3 ³⁾	68.3	70.8	110.8
B-4	N330	79.3	79.1	74.4 ³⁾	86.6	100.0	98.5
C-4	N121	121.1	120.5	124.2 ³⁾	108.9	131.0	119.5
D-4	N762	26.5	24.9	24.1 ³⁾	58.9	64.8	41.2
E-4	N660	36.0	36.6	34.6 ³⁾	75.7	90.4	55.2
F-4	N683	37.7	40.5	38.5 ³⁾	88.0	130.6	55.8
A-5	N135	151.7	127.5	141.5 ³⁾	118.4	136.7	123.1
B-5	N330	79.1	77.4	74.3 ³⁾	86.5	99.9	98.3
C-5	N220	121.1	117.2	122.0 ³⁾	98.7	113.7	117.5
D-5	N762	28.7	29.4	27.5 ³⁾	57.8	64.1	49.5
E-5	N660	35.1	37.2	35.3 ³⁾	72.7	89.4	55.3
F-5	N683	38.5	40.9	39.1 ³⁾	88.9	129.5	58.0
试验方法 ISO	1304		6810	4652 及 ASTM D4820	6894	4656-1 或 4656-2	5435

注: 1) 特征值录自 Technical Report DTR 6809 E(ISO); 2) 着色强度特征值录自 ISO 6809—84, 因 Technical Report DTR 6809 E 表 3 印刷有误; 3) 采用 ASTM D4820 多点 BET 氮吸附法测定值, 其余采用 ISO 4652(单点氮吸附)方法测定。

表 5 ASTM D-24 标准参比炭黑特征值

代号	品种	吸碘值	CTAB 比表面积	N ₂ 吸附比表面积	压缩样 DBP 吸收值	DBP 吸收值	着色强度
		g · kg ⁻¹	10 ³ m ² · kg ⁻¹	10 ³ m ² · kg ⁻¹	10 ⁻⁵ m ³ · kg ⁻¹	10 ⁻⁵ m ³ · kg ⁻¹	%
A-3	N762	23.2	24.2	23.6	58.9	67.0	42.4
B-3	N330	80.5	79.9	79.5	89.2	101.2	101.2
C-3	N234	112.7	113.0	119.8	102.0	119.8	116.0
D-3	N683	33.4	40.6	37.9	89.0	129.8	53.3
A-4	N326	82.7	82.5	77.8	68.2	70.8	110.8
B-4	N330	79.3	78.9	75.4	86.6	100.0	98.5
C-4	N121	121.3	119.6	127.2	108.9	130.8	119.4
D-4	N762	26.4	24.9	24.0	58.7	64.8	41.4
E-4	N660	36.0	36.3	34.9	75.6	90.1	55.1
F-4	N683	37.6	40.5	38.6	87.8	130.0	55.9
试验方法 ASTM	D1510		D3765	D3037	D3493	D2414	D3265

法标准)。

ASTM D-24 标准参比炭黑系列物质主要用于试验仪器校准及试验方法认证,可用于考核实验的准确性及改善实验室间的再现性。

1.2 ISO 炭黑标准参比物质

ISO 组织认可并采纳 ASTM 发布的 3 类炭黑标准参比物质,即 IRB、ITRB 和 ASTM D-24 SRB。将这 3 类标准物质合称为“标准参比炭黑”。为了与 ASTM D-24 SRB 相区别,笔者认为称作“ISO 标准参比炭黑”较合适。全部特征值见表 1、2 和 4 及 1.1.2。

1.3 我国炭黑标准参比物质

我国于 1982 年首次由抚顺化工厂生产 BT 1[#] 标准炭黑,此后 1986 年和 1991 年分别由鞍山化工二厂和天津炭黑厂生产了两批以标准参比炭黑(SRB)命名的炭黑标准参比物质(SRB 1[#] 和 2[#]) ,其标准值见表 6。

国产标准参比炭黑是以 ASTM IRB 特征值为目标生产的、属于 N330 品种的标准物质,可用来制备标准胶料以表征炭黑在橡

胶中的物理机械性能。近年来已替代 ITRB 推广应用于 CTAB 比表面积方法标准,也可替代 IRB 6[#] 作为鉴定 SBR 和 BR 的配合剂(如 SRB1[#])。

国家标准《炭黑名词术语》(GB7767—87)规定的工业标准参比炭黑(ISRB)的定义是:由指定厂家生产,经多个实验室用可靠方法测定了主要特征量值并经法定机关确认,用于实验室校核仪器和方法,改善实验室间再现性的一种质量均匀、稳定的炭黑。

2 炭黑标准参比物质的应用

2.1 在 ASTM 标准中的应用

炭黑标准参比物质在 ASTM 标准中的应用见表 7。

表 7 在 ASTM 标准中的应用

标准物质	标准号	用 途
IRB	D1765—90	表征炭黑 300%定伸应力的典型值
	D3674—89	用作炭黑相对挤出量的标准物质
ITRB	D3265—88	用作炭黑着色强度的标准物质
	D3765—89	标定 OT 及 SDS 标准滴定溶液
ASTM D-24 SRB		
	D1510—91	用 A-4—F-4 校准吸碘值方法
	D2414—90	用 A-4—F-4 校准吸油计与滴定管
	D3037—91	用 A-4—F-4 校准氮吸附仪
	D3265—88	用 A-4—F-4 校准着色强度仪器与方法
	D3324—89a*	用作改善再现性试验的标准物质
	D3493—91	与 D2414—90 同

注: * 从 ASTM D-24 的 SRB 的 A-4—F-4 中选用 4 种炭黑。

2.2 在 ISO 标准中的应用

炭黑标准参比物质在 ISO 标准中的应用见表 8。

2.3 在国家标准中的应用

炭黑标准参比物质在国家标准中的应用见表 9。

综上所述,从国外情况看,3 类标准参比物质的应用范围比较明确。IRB 用于炭黑物理机械性能的特征(用差值表示结果)以消除

表 6 国产标准参比炭黑标准值

项目	BT 1 [#]	SRB 1 [#]	SRB 2 [#]	试验方法
生产单位	抚顺化 工厂	鞍山化工 二厂	天津炭 黑厂	—
生产日期	1982. 11	1986. 11	1991. 10	—
批量, kg	12600	60000	60000	—
吸碘值, g · kg ⁻¹	79. 0	78. 7	80. 1	GB 3780. 1
CTAB 比表面积 10 ³ m ² · kg ⁻¹	79. 0	81. 6	79. 6	GB 3780. 5
DBP 吸收值 10 ⁻³ m ³ · kg ⁻¹	95. 7	100. 0	100. 1	GB 3780. 2
压缩样 DBP 吸收值 10 ⁻⁵ m ³ · kg ⁻¹	85. 3	84. 2	84. 0	GB 3780. 4
着色强度, %	96. 4	102. 2	102. 5	GB 3780. 6
NR(30min)				
拉伸强度, MPa	—	26. 7	—0. 2	GB 3780. 18 和 GB/T528
300%定伸应力 MPa	—	17. 3	—0. 2	
扯断伸长率, %	—	463	—2	

注: * SRB 2[#] 在 NR 配方中的物理机械性能是与 SBR 1[#] 的差值。特征值录自 GB9578—88 和 GB3778—94。

表 8 在 ISO 标准中的应用

标准物质	标准号	用 途
IRB	3257—82	在 SBR 中鉴定炭黑作对比试验用标准物质
ITRB	5435—91	用作炭黑着色强度测定的标准物质
	6810—85	标定 OT 及 SDS 标准滴定溶液
ASTM D-24 SRB		
	4652—81	校准氮吸附仪器及方法准确度
	5435—91	校准着色强度测定仪器及方法
	4656/1—85	用 A-3—D-3 校准吸油计
	4656/2—81	用 A-2—F-2 校准塑性计
	6894—84	校准压缩样 DBP 吸收值仪器及方法

表 9 在国家标准中的应用

标准物质	标准号	用 途
IRB	3780.17—83	用 IRB 4 [#] 作反射率定值标准物质
	8656—88	鉴定 SBR 指定的炭黑材料(IRB 6 [#])
	8660—88	鉴定 BR 指定的炭黑材料(IRB 6 [#])
ITRB	3780.6—91	用作炭黑着色强度测定的标准物质
ASTM D-24 SRB		
	3780.2—94	用 A-4—F-4 校准炭黑吸油计
	3780.6—91	用 A-3—D-3 校准着色强度测定仪器与方法
	10723—89	用 A-3—D-3 作改善再现性的标准物质
国产 SRB 1 [#]		
	3777—89	表征炭黑 300%定伸应力典型值
	3778—89	表征炭黑 3 项物理机械性能
	3780.5—91	标定 OT 或 SDS 标准滴定溶液
	8656—88	鉴定 SBR 可替代 IIR 6 [#] 的炭黑材料
	8660—88	鉴定 BR 可替代 IIR 6 [#] 的炭黑材料
	10722—89	校准静态氮吸附仪及用作动态吸附法的标准物质

系统误差;ITRB 用于着色强度及 CTAB 比表面积方法标准,作标准物质;ASTM D-24SRB 用于实验仪器及试验方法的校准,以提高实验的准确度及改善再现性。我国的现行炭黑标准中除了将国产 SRB 替代 ASTM IRB 的功能表征物理机械性能,将国产 SRB 替代 ITRB 用作 CTAB 比表面积测定标准物质,将国产 SRB 替代 ASTM D-24 的 SRB 校准氮吸附仪及方法以外,其它用途与国际上基本一致。

3 对国产标准参比炭黑的建议

3.1 国产标准参比炭黑的命名

我国炭黑标准参比物质实际上已生产了 3 批,1982 年首批以“标准炭黑”命名(BT 1[#]),自 1986 年起又生产了两批,并以“标准参比炭黑”命名(SRB 1[#]和 2[#]),近年的标准文本又出现了“工业标准参比炭黑”的名称并给出了该名词术语的定义。

众所周知,国产 SRB 属于 N330 品种,无论就其生产目标还是主要用途而言都是为了替代 ASTM IRB,实现炭黑标准参比物质的国产化,因此国产 SRB 实际上与 ASTM IRB 等效。所以笔者认为目前的命名(无论是 SRB 还是 ISRB)很容易与 ASTM SRB 及 ISO SRB 混淆,造成概念上的混乱,不利于国际间标准化接轨与交流。为此克服命名的随意性、提倡命名的科学性是至关重要的。建议标准化归口单位认真研究慎重对待。

3.2 加强国产标准参比炭黑的标准化管理

应该承认,经过努力,国产炭黑标准参比物质从无到有,各项理化性能已接近 ASTM IRB 的水平,取得了醒目的进展,但仍存在一些不足。如 SRB 2[#]在合成橡胶中的物理机械性能与 IRB 6[#]有一定差距(伸长率偏低),国产标准参比炭黑的内在质量有待进一步提高。又如在正式发布的标准中并没有提供 SRB 1[#]氮吸附比表面积的特征值(标准值),无法用于氮气静态吸附仪的校准及作为动态吸附法的标准物质(表 9),自然无法实施 GB10722—89 方法标准。

应该指出,国家标准 GB7767—87 给出的“工业标准参比炭黑”的定义与目前国产 SRB 实际状况并不相符。国产 SRB 品种单一,尚不具备校准仪器与试验方法的功能(有效校准必须采用多点法,使用系列标准物质)。因此,在现行炭黑标准中还是采用 ASTM D-24 SRB 系列标准物质来改善再现性、提高准确度为好。所以在国内外炭黑标准

(下转第 241 页)

类产品的新一族,机器具有自动合模、放气、保压和开模功能,已成功地应用于生产中。此外,在车辆门窗密封条生产线、防水片材生产线的研究开发方面,也取得了一定成绩。

12 再生胶机械

在再生胶生产领域,油法和水油法是我国再生胶生产的传统工艺方法。这种方法工艺落后,效率低,污染严重,在先进工业国家已被淘汰。我国在研究新型脱硫工艺的基础上,借鉴国外经验,开发了热机械法螺杆脱硫机、高温螺旋连续脱硫设备、动态脱硫罐、直热式脱硫设备及其它再生胶辅助设备等。螺杆直径为 150mm 的螺杆脱硫机最大脱硫能力为 $220\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$ 。高温螺旋连续脱硫工艺设备系由 5 组用导热油加热的夹套脱硫螺旋和一组夹套冷却螺旋组成。脱硫螺旋夹套内导热油温度最高达 300°C ,连续脱硫时间约 15min,年生产能力可达 1500t。该设备脱硫时间短,无污染废水。由化工部有关部门组织试验推广的是“高温高压动态脱硫工艺及设备”。动态脱硫工艺与水油法工艺相比,脱硫时间短,无废水,可适应各类胶种的脱硫。采用动态脱硫工艺的动态脱硫罐是一种设有装卸料口的内装搅拌螺旋的夹套结构卧式压力容器。工作时夹套内通导热油加热。动态脱硫罐有 1.5 和 6m^3 两种规格,罐最高压力达 2.3MPa,温度达 217°C 。目前,在动态脱硫罐的基础上又开发成功了利用远红外线加热的 0.8 和 1.5t 两种节能型直热式脱硫罐,比利

用导热油加热的动态脱硫罐操作安全,节能 40% 以上,每罐脱硫时间为 2.5—3.0h。

上述这几种新开发的再生胶脱硫方法及其设备,基本上同属于干式脱硫工艺,只是脱硫设备、加热方式和操作方法不同而已。

随着再生胶生产工艺和设备的不断发展和完善,我国传统的油法和水油法脱硫工艺和设备将会被逐步淘汰。

13 发展中的问题

综上所述,改革开放以来我国橡胶工业所取得的成绩,改变了长期处于 40—50 年代水平的局面,迅速缩短了和国际先进水平的差距。但是,我们也应看到前进过程中存在的问题,它将在一定时期内制约着我国橡胶工业的进一步发展和橡胶产品的开发研究。

首先是我国橡胶机械的发展,无论是过去还是现在,由于缺乏自行开发的基础,采取的政策是“消化吸收”,因此开发的橡胶新产品缺少“独创性”,且往往导致与橡胶生产的产品及其生产工艺相脱节。二是缺少橡胶基础理论研究,在开发橡胶新产品时,缺乏必要的理论指导。三是由于国家基础工业薄弱,缺少高质量、高性能的机电配套产品,使机器“缺胳膊少腿”,影响整机性能和质量。

这些问题与我国的工业基础和经济基础有关。随着经济建设的不断发展,改革开放政策的进一步实施,工业基础发展到相应水平,问题将会逐步消失。

收稿日期 1995-06-20

(上接第 236 页)

物质同时使用的现阶段,必须重视与加强对国产炭黑标准参比物质的标准化管理,在制订标准过程中合理使用标准参比炭黑,为炭黑工业的发展作出应有的贡献。

3.3 完善我国炭黑标准参比物质体系

鉴于国产 SRB 品种单一、不成系列,无

法承担 ASTM D-24 SRB 及 ITRB 的功能,建议国家技术监督局及标准化归口单位制订“完善我国炭黑标准参比物质体系”的计划,并组织研制开发,逐步提高炭黑标准参比物质的国产化率,缩短与国际先进水平的差距,使我国炭黑专业标准化工作迈上新的台阶。

收稿日期 1995-10-12